

Publication No.: JP49-125900

Publication Date: December 2, 1974

Date of Filing: April 4, 1973

Applicant: NEC Corporation

Inventor: Masatomo YONEZAWA et al.

Title: PIEZOELECTRIC CERAMIC

Abstract

A piezoelectric ceramic is made of solid solution composed of $\text{KNbO}_3\text{-NaNbO}_3\text{-LiNbO}_3$.

記入なし

正

① 日本国特許庁

公開特許公報



特 許 願 ()

登録号なし

昭和 年 月 日

48 4 - 4

(2,000) 特許庁長官 殿

発 明 の 名 称

圧電性磁器

発 明 者

東京都港区芝五丁目7番15号

日本電気株式会社内

東京支店

所 長 野 田 浩

特 許 出 願 人

東京都港区芝五丁目7番15号

(423) 日本電気株式会社

代表者 社 長 小 林 宏

代 理 人

〒108 東京都港区芝五丁目7番15号

日本電気株式会社内

(6591) 弁理士 内 原 晋

電話 (452) 1111 (大代表)

① 特開昭 49-125900

④ 公開日 昭49.(1974) 12. 2

② 特願昭 48-38952

② 出願日 昭48.(1973) 4. 4

審査請求 未請求 (全8頁)

庁内整理番号

⑤ 日本分類

2112 57

6439 41

62 C23

203C13

明 細 書

1 発明の名称 圧電性磁器

2 特許請求の範囲

$\text{KNbO}_3 - \text{NaNbO}_3 - \text{LiNbO}_3$ で構成される
固溶体から成ることを特徴とする圧電性磁器。

3 発明の詳細な説明

本発明は誘電率が小さく、電気機械結合係数
が大きく、しかも機械的品質係数が小さい圧電
性磁器にかかり、その主目的とする所は、超音
波探傷器における探傷子の振動子材料を提供す
ることにある。

本発明の圧電性磁器は $\text{KNbO}_3 - \text{NaNbO}_3 - \text{LiNbO}_3$
 O_3 系固溶体で構成される。

本発明にかかる圧電性磁器の主たる応用目的
である超音波探傷器では、探傷に用いる周波数
は、 $200 \text{ kHz} \sim 25 \text{ MHz}$ の範囲内のものが
大部分であり、特に $1 \sim 5 \text{ MHz}$ の範囲のものが

最もよく用いられている。すなわち高い周波数
領域で使用されるために探傷器用振動子の誘電
率はできるだけ小さいことが望まれる。

そして、電気振動を超音波振動に変え、また超
音波振動を電気振動に変える電気音響変換効率
は電気機械結合係数の2乗に比例する。電気機
械結合係数が高いほど感度がよくなる。

さらに現在も、とも広く使用されている超音波
探傷器はパルス式探傷器である。このパルス式
探傷器では分解能を上げるために細いパルスを送受
する必要があり、このためには振動子の機械的品質係数
(Q_m) が小さいことが望まれる。

従来この振動子材料としては水晶、チタン酸
バリウム系磁器、ジルコンチタン酸鉛系磁器ま
たは、 $\text{KNbO}_3 - \text{NaNbO}_3$ 二成分系磁器が用
いられてきた。しかしながら水晶では電気音響
変換効率がよくなく機械的品質係数 (Q_m) が大
きいし、チタン酸バリウム系磁器やジルコンチ
タン酸鉛系磁器では誘電率が高くなり $\text{KNbO}_3 -$
 NaNbO_3 系磁器では結晶型の変態温度が低い

めに温度に対する安定度が悪いという欠点があった。そして水晶などの機械的品質係数 (Q_m) の高い振動子の場合、振動子の温度の共振を押えてパルス幅の増大を防止し分解能を高めるためダンパーを用いる必要があった。

本発明はこれらの欠点を除いた全く新しい圧電性磁器を提供するものである。

すなわち本発明は $\text{KNbO}_3 - \text{NaNbO}_3 - \text{LiNbO}_3$ で構成される固溶体から成り、焼結性を容易にして、生産性を高めしかも誘電率が低く誘電損失の小さい径方向の電気機械結合係数の高いそして Q_m の低い新しい圧電性磁器を提供するものである。

更に温度に対する安定度も著しく改善されており超音波探傷器用の振動子材料として優れた特性を持つ実用性に富む材料になっている。

次に本発明を実施例によって具体的に説明する。

実施例

本発明の磁器を得る出発原料として、炭酸カ

リウム (K_2CO_3)、炭酸ナトリウム (Na_2CO_3)、酸化ニオブ (Nb_2O_5)、炭酸リチウム (Li_2CO_3) の各粉末を用いた。

各粉末を所定量秤量し、無水エタノールを用いてボールミルで混合した。混合粉末を乾燥後 700℃ ないし 1000℃ で予焼した。

粉砕後 700 kg/cm² の圧力で成型し、1000℃ ないし 1280℃ で空気中において焼結した。得られた焼結磁器に銀電極を焼き付けて、シリコンオイル中 100℃ で 4 kV/mm の電界を 30 10 分印加して分極した。

以上のように圧電的に活性化した後 24 時間放置し、圧電性を評価するために径方向振動における電気機械結合係数 (k_r)、機械的品質係数 (Q_m) を測定した。 k_r や Q_m の測定は、I、R 15 E の標準回路の方法に従い、 k_r の値の計算は共振および反共振周波数から計算する方式のものを採用した。

また誘電率は 1 MHz で測定した。

$\text{KNbO}_3 - \text{NaNbO}_3 - \text{LiNbO}_3$ 固溶体を Kx 20

$\text{Na}_y\text{Li}_z\text{NbO}_3$ (ただし $x + y + z = 1.00$) と表わした時の x 、 y 、 z の代表的な値と焼成温度、 k_r 、 ϵ 、 $\tan\delta$ 、 Q_m との関係を第 1 表に示す。

以下余白

第 1 表

試料	x	y	z	焼成温度(°C)	$k_r(\%)$	ϵ	$\tan\delta(\%)$	Q_m
1	0.05	0.95	0	1280°	18.5	135	7.0	560
2	0.05	0.90	0.05	1240°	18.8	114	2.8	890
3	0.10	0.90	0	1210°	18.5	153	7.5	480
4	0.10	0.85	0.05	1180°	22.4	128	2.9	560
5	0	0.98	0.02	—	14.5	158	8.4	948
6	0.10	0.85	0.05	1160°	21.5	156	2.9	490
7	0.10	0.84	0.06	1170°	22.4	140	2.8	390
8	0	0.92	0.08	—	20.0	160	1.9	841
9	0.09	0.93	0.08	1180°	26.9	129	3.0	245
10	0	0	0	1160°	27.5	122	2.1	220
11	0	0	0	1170°	27.1	118	2.7	200
12	0.09	0.91	0.10	1180°	28.5	106	2.0	340
13	0	0.98	0.12	—	22.8	200	2.0	678
14	0.09	0.79	0.12	1180°	30.1	105	2.8	420
15	0	0	0	1140°	30.5	102	2.6	390
16	0	0	0	1180°	29.6	99	2.0	400
17	0.09	0.77	0.14	1150°	29.5	99	1.9	440
18	0.09	0.75	0.16	1150°	27.4	91	2.0	490
19	0.20	0.80	0	1170°	12.7	300	2.2	240
20	0	0	0	1180°	22.8	295	6.8	302
21	0	0	0	1190°	17.5	320	11.0	180
22	0.19	0.76	0.05	1140°	28.8	160	1.9	400
23	0.18	0.78	0.10	1110°	33.0	140	2.7	300
24	0	0	0	1180°	33.7	136	2.4	285
25	0	0	0	1150°	32.4	132	2.5	260

注 1) 試料番号、※印を付したものは本発明に含まれない試料である。

注 2) 試料番号、※印を付したものは文献「Journal of the American Ceramic Society Vol. 30 51, 1947, pp. 289」に示された値を示す。

第1表から見れば明らかなように従来から公知の $\text{KNbO}_3 - \text{NaNbO}_3$ および $\text{NaNbO}_3 - \text{LiNbO}_3$ の二成分固溶体では、電気機械結合係数(k_r)を大きくすれば、誘電率(ϵ)も大きくなる欠点をさけることができなかった。

しかしながら本発明の $\text{KNbO}_3 - \text{NaNbO}_3 - \text{LiNbO}_3$ の三成分固溶体では k_r を大きくすると共に、 ϵ を小さくすることができる。しかも Q_m は $\text{NaNbO}_3 - \text{LiNbO}_3$ 二成分固溶体よりも小さい。そして k_r が $\text{NaNbO}_3 - \text{LiNbO}_3$ 二成分固溶体よりも大きくすることが可能な $\text{KNbO}_3 - \text{NaNbO}_3$ 二成分固溶体は誘電損失($\tan \delta$)が大きく、焼成温度に対して敏感で第1表の $\text{Nb } 19$ ないし $\text{Nb } 21$ が示すように、焼成温度変動に対して k_r の変動が大きく、量産することが非常に困難であった。

しかるに $\text{Nb } 9$ ないし $\text{Nb } 11$ 、 $\text{Nb } 14$ ないし $\text{Nb } 16$ 、 $\text{Nb } 23$ ないし $\text{Nb } 25$ が示すように本発明組成物は焼成温度の変動に対して、 k_r および ϵ の変動が小さく量産性の極めて高い実用性にある。

含む材料になっている。

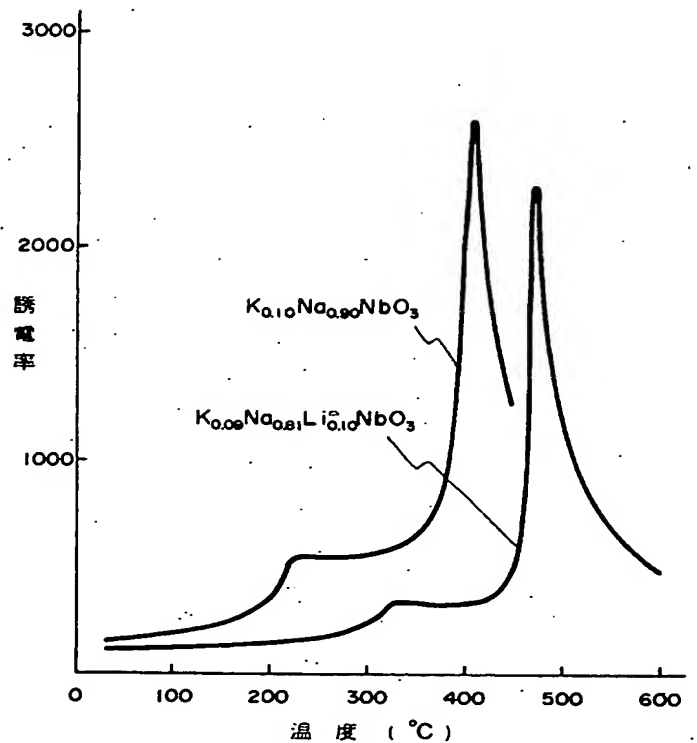
なお図は第1表 $\text{Nb } 3$ および $\text{Nb } 12$ の誘電率の温度依存性を示したものである。

この図から明らかなように $\text{Nb } 3$ ($\text{KNbO}_3 - \text{NaNbO}_3$ 二成分系固溶体)は、約230℃で異常が認められるのに対し、 $\text{Nb } 12$ ($\text{KNbO}_3 - \text{NaNbO}_3 - \text{LiNbO}_3$ 三成分系固溶体)の誘電率は約340℃まで異常が認められないという優れた温度安定性を示している。

このように本発明の $\text{KNbO}_3 - \text{NaNbO}_3 - \text{LiNbO}_3$ 三成分固溶体は、 k_r が大きく、 ϵ が小さい、 Q_m の低い、 $\tan \delta$ の小さいしかも温度安定性の優れた、かつ焼結し易い量産性の高い超音波探傷器用振動子材料として優れた圧電性磁器を提供するものである。

4 図面の簡単な説明

図は $\text{KNbO}_3 - \text{NaNbO}_3$ 系二成分固溶体および $\text{KNbO}_3 - \text{NaNbO}_3 - \text{LiNbO}_3$ 系三成分固溶体の温度に対する誘電率の変化を示したもので



代理人 弁理士 内原 晋

添付書類の目録

明	細	書	1 通
委	任	状	1 通
図		面	1 通
願	弁	関	本

特許 昭49- 125900 (4)
手 続 補 正 書 (自費)

昭和 48 年 8 月 7 日

特許庁長官 殿

1. 事件の表示 昭和48年 特 許 願第 35983 号

2. 発明の名称 圧電性振器

3. 補正をする者

事件との関係

出 願 人

東京都港区芝五丁目33番1号

(423)

日本電気株式会社

代表者 小 林 宏 治

4. 代 理 人

東京都港区芝五丁目33番1号

日本電気株式会社内

(6591)

弁理士 内 原 晋

電 話 東京03454-1111(大代表)

5. 補正の内容

(1) 昭和48年4月4日付で提出された願書の全文を削除し、別紙訂正願書を提出します。

訂 正 願 書

1. 発明の名称 圧電性振器

2. 特許請求の範囲

$\text{KNbO}_3\text{--NaNbO}_3\text{--LiNbO}_3$ で構成され、これを $\text{Kx} \cdot \text{Nay} \cdot \text{LizNbO}_3$ とし

$$x + y + z = 1.00$$

と表わした時に、 x 、 y 、 z がそれぞれ

x	y	z
0.05	0.93	0.02
0.49	0.49	0.02
0.40	0.40	0.20
0.04	0.76	0.20

で表わされる組成比で造られる組成範囲内にある配合比を持つことを特徴とする固溶体からなる圧電性振器。

3. 発明の詳細を説明

本発明は誘電率が小さく、電気機械結合係数

が大きく、しかも機械的品質係数が小さい圧電性振器にかかり、その主目的とする所は、超音波振動器における振動子の振動子材料を提供することにある。

本発明の圧電性振器は $\text{KNbO}_3\text{--NaNbO}_3\text{--LiNbO}_3$ 系固溶体で構成される。

本発明にかかる圧電性振器の主たる応用目的である超音波振動器では、振動に用いる周波数は、200kHz～25MHzの範囲内のものが大部分であり、特に1～5MHzの範囲のものが最もよく用いられている。すなわち高い周波数領域で使用されるために振動器用振動子の誘電率はできるだけ小さいことが望まれる。

そして、電気振動を超音波振動に変え、また超音波振動を電気振動に変える電気音響変換率は電気機械結合係数の2乗に比例する。電気機械結合係数が高いほど周波数が高くなる。

さらに現在もつとも広く使用されている超音波振動器はパルス式振動器である。このパルス式振動器では共振能を上げるために高いパルスを

送受する必要がある。このためには励磁子の機械的品質係数 (Q_m) が小さいことが望まれる。

従来この励磁子材料としては水晶、チタン酸バリウム系磁器、ジルコンチタン酸鉛系磁器または KNbO_3 — NaNbO_3 二成分系磁器が用いられていた。しかしながら水晶では電気音響変換率がよくなく機械的品質係数 (Q_m) が大きいし、チタン酸バリウム系磁器やジルコンチタン酸鉛系磁器では誘電率が高くなり KNbO_3 — NaNbO_3 系磁器では結晶型の変態温度が低いために温度に対する安定度が低いという欠点があった。そして水晶などの機械的品質係数 (Q_m) の高い励磁子の場合は、励磁子の温度の共振を押えてパルス巾の増大を防止し分解能を高めるためダンパーを用いる必要があった。

本発明はこれらの欠点を除いた全く新しい圧電性磁器を提供するものである。

すなわち本発明は KNbO_3 — NaNbO_3 — LiNbO_3 で構成される固溶体から成り、

絶縁性を容易にして、生産性を高めしかも誘電率が低く誘電損失の小さい後方向の電気機械結合係数の高いそして Q_m の低い新しい圧電性磁器を提供するものである。

更に温度に対する安定度も高く改善されてより超音波振動器用の励磁子材料として優れた特性を持つ実用性に富む材料になつている。

次に本発明を実施例によつて具体的に説明する。

実施例

本発明の磁器を作る出発原料として、炭酸カリウム (K_2CO_3)、炭酸ナトリウム (Na_2CO_3)、酸化ニオブ (Nb_2O_5)、炭酸リチウム (Li_2CO_3) の各粉末を用いた。

各粉末を所定量秤量し、無水エタノールを用いてボールミルで混合した。混合粉末を乾燥機 700°C をいし 1000°C で予焼した。

粉砕後 700 kg/cm^2 の圧力で成型し、 1050°C をいし 1280°C で空気中において焼結した。

焼かれた焼結磁器に銀電極を施さ付けて、シリ

コンオイル中 100°C で 4 kv/cm の電界を30分印加して分極した。

以上のように圧電的に活性化した後24時間放置し、圧電性を評価するために往方同振動における電気機械結合係数 (k_r)、機械的品質係数 (Q_m) を測定した。 k_r や Q_m の測定は、I、R などの標準回路の方法に従い、 k_r の値の計算は共振および反共振周波数から計算する方式のものを採用した。

また誘電率は 1 MHz で測定した。

KNbO_3 — NaNbO_3 — LiNbO_3 固溶体を KxNayLizNbO_3 (ただし $x+y+z=1.00$) と表わした時の x 、 y 、 z の代表的な値と組成温度、 k_r 、 ϵ 、 $\tan\delta$ 、 Q_m との関係を表1表に示す。

以下表1

表 1

組成	x	y	z	組成温度(°C)	$k_r(\%)$	ϵ	$\tan\delta(\%)$	Q_m
1*	0.05	0.95	0.00	1280	153	153	7.0	560
2	0.05	0.93	0.02	1240	175	120	25	530
3	0.05	0.85	0.10	1200	188	120	40	460
4	0.04	0.76	0.20	1100	170	128	45	490
5	0.05	0.90	0.05	1240	188	114	22	590
6*	0.10	0.90	0.00	1210	165	153	75	480
7	0.10	0.88	0.02	1180	224	128	29	360
8*	0.00	0.96	0.04	—	145	156	54	948
9	0.10	0.86	0.04	1180	213	138	29	490
10	0.10	0.84	0.06	1170	224	140	28	290
11*	0.00	0.92	0.08	—	200	180	19	541
12	0.09	0.83	0.08	1150	269	129	30	245
13	"	"	"	1160	273	122	21	220
14	"	"	"	1170	271	118	27	200
15	0.09	0.81	0.10	1150	285	106	20	340
16*	0.00	0.88	0.12	—	225	200	20	678
17	0.09	0.79	0.12	1150	301	105	28	420
18	"	"	"	1140	303	102	26	390
19	"	"	"	1150	295	99	20	400
20	0.09	0.77	0.14	1130	295	99	19	440
21	0.09	0.75	0.16	1130	274	91	20	490

22	0.08	0.74	0.18	1130	21.9	104	22	520
23	0.20	0.80	0.00	1170	19.7	300	82	340
24	"	"	"	1180	22.8	295	6.6	302
25	"	"	"	1190	17.5	320	120	180
26	0.19	0.76	0.05	1140	25.8	100	1.9	400
27	0.18	0.72	0.10	1110	33.9	140	2.7	300
28	"	"	"	1120	33.7	136	2.4	283
29	"	"	"	1130	32.4	132	2.5	260
30	0.17	0.68	0.15	1100	31.0	133	2.5	330
31	0.16	0.64	0.20	1080	0.20	133	1.5	350
32	0.30	0.70	0.00	1140	26.7	379	110	155
33	0.29	0.66	0.05	1100	30.2	276	3.6	161
34	0.27	0.63	0.10	1080	32.4	232	2.8	216
35	0.49	0.49	0.02	1100	34.5	400	3.5	150
36	0.475	0.475	0.05	1070	38.2	357	3.1	162
37	0.40	0.40	0.20	1050	34.0	450	3.6	230

注1) 表中*印および**印を付したものは本発明に含まれない組成物である。

注2) 表中**印を付したものは、文献「Journal of the American Ceramic Society vol. 51, No. 11, PP. 629」に示された値を示す。

・の変動が小さく生産性の極めて高い実用性に富む材料になつている。

なお図はオ1線系6および系15の誘電率の温度依存性を示したものである。

この図から明らかなように、系6 ($\text{KNbO}_3 - \text{NaNbO}_3$ 二成分系固溶体) は、約230℃で異常が認められるのに対し系15 ($\text{KNbO}_3 - \text{NaNbO}_3 - \text{LiNbO}_3$ 三成分系固溶体) の誘電率は約340℃まで異常が認められないという優れた温度安定性を示している。

以上本発明の $\text{KNbO}_3 - \text{NaNbO}_3 - \text{LiNbO}_3$ 三成分系固溶体は ϵ_r が大きく、 ϵ が小さい、 $\tan \delta$ の低い、 $\tan \delta$ の小さいしかも温度安定性の優れたかつ誘電率の高い生産性の高い絶縁材料として優れた圧電性材料を提供するものである。

このように優れた特性を示す本発明の組成範囲は、これを x, y, z とし KNbO_3 を x, NaNbO_3 を y, LiNbO_3 を z とし $x+y+z=1.00$ と表わした時に x, y, z がそれぞれ

オ1線から見れば明らかなように従来から公知の $\text{KNbO}_3 - \text{NaNbO}_3$ および $\text{NaNbO}_3 - \text{LiNbO}_3$ の二成分系固溶体では、電気機械結合係数 (k_r) を大きくすれば、誘電率 (ϵ) も大きくなる欠点を有することができなかつた。

しかしながら本発明の $\text{KNbO}_3 - \text{NaNbO}_3 - \text{LiNbO}_3$ の三成分系固溶体では k_r を大きくすると共に、 ϵ を小さくすることができる。しかもこの $\text{KNbO}_3 - \text{LiNbO}_3$ 二成分系固溶体よりも小さい。そして k_r が $\text{NaNbO}_3 - \text{LiNbO}_3$ 二成分系固溶体よりも大きくすることか可能な $\text{KNbO}_3 - \text{NaNbO}_3$ 二成分系固溶体は誘電損失 ($\tan \delta$) が大きく、組成温度に対して敏感でオ1線の ϵ と $\tan \delta$ ないし ϵ 2.5 が示すように、組成温度変動に対して k_r の変動が大きく、製造することが非常に困難であつた。

しかるに ϵ 1.2 ないし ϵ 1.4、 ϵ 1.7 ないし ϵ 1.9、 ϵ 2.7 ないし ϵ 2.9 が示すように本発明組成物は組成温度の変動に対して k_r および

x	y	z
0.05	0.93	0.02
0.49	0.49	0.02
0.40	0.40	0.20
0.04	0.76	0.20

と表わされる組成比で表される組成範囲内に限定される。

x の値が上記組成範囲よりも小さい領域では (換言すれば y の値が上記組成範囲よりも大きい領域では) 上述特性に k_r が10%以下に低下し、実用性を失つてしまう。また x の値が上記組成範囲よりも大きい領域では (換言すれば y の値が上記組成範囲よりも小さい領域では) 均一な固溶体を形成しなくなり、完全な固溶体を得ることが困難となる。

z の値が上記組成範囲よりも小さい領域では電気抵抗が著しく低下し分極処理が困難となり生産性を失つてしまう。一方 z の値が上記組成範囲よりも大きい領域では、 k_r が10%以下に著しく低下し実用性を失つてしまう。

従つて本発明の有効な組成物は上記のよう
に決定される。

特開 昭49- 125900 (7)
手 続 補 正 書 (自発)

昭和 年 月 日
49. 5. 15

4. 図面の図号を説明

図1は KNbO_3 - NaNbO_3 系二成分固溶
体および KNbO_3 - NaNbO_3 - LiNbO_3
系三成分固溶体の組成に対する誘電率の変
化を示したものである。

代理人 弁理士 内 原 晋

特許庁長官 殿

1. 事件の表示 昭和48年 特許 願第38982号

2. 発明の名称 圧電性材料

3. 補正をする者

事件との関係

出 願 人

東京都港区芝五丁目33番1号

(423)

日本電気株式会社

代表者 小 林 宏 治

4. 代 理 人

東京都港区芝五丁目33番1号

日本電気株式会社内

(6591)

弁理士 内 原 晋

電話 東京(03)454-1111(大代表)

5. 補正の対象

明細書の発明の詳細な説明の欄および実施例の欄

6. 補正の内容

「200」と補正する。

- (1) 明細書第3頁第14行目の「温度」を
「温度」と補正する。
- (2) 明細書第4頁13行目の「 (Nb_2O_3) 」を
「 (Nb_2O_5) 」と補正する。
- (3) 明細書第5頁7行目の「I, RE」を「IRE」
と補正する。
- (4) 明細書第5頁10行目の「1MHz」を
「1kHz」と補正する。
- (5) 明細書第7頁2行目の ϵ_r (ϕ)「19.7」を「20.3」
と補正し、「300」を「268」と補正し $\tan \delta$
(ϕ)「82」を「45」と補正し Q_m 「340」を
「290」と補正する。
- (6) 明細書第7頁3行目の「295」を「259」と
補正する。
- (7) 明細書第7頁4行目の ϵ_r (ϕ)「175」を
「199」と補正し ϵ 「320」を「272」と補正し、
 $\tan \delta$ (ϕ)「110」を「90」と補正し Q_m 「180」
を「288」と補正する。
- (8) 明細書第7頁10行目の ϵ_r (ϕ)「020」を

代理人 弁理士 内 原 晋

出願人住所変更および代理人印鑑変更届

昭和 48 年 9 月 7 日
48.9.-7

特許庁長官殿

1. 事件の表示 昭和48年 特・許 願第 33953号

2. 発明の名称 圧電性材料

3. (1) 住所を変更した者

事件との関係 出願人

旧住所 東京都港区芝五丁目7番15号

新住所 東京都港区芝五丁目33番1号

名称 (423) 日本電気株式会社
代表者 小林 宏 治

(2) 印鑑を変更した者

事件との関係 代理人

東京都港区芝五丁目33番1号

日本電気株式会社内

弁理士 内 原 晋

新印鑑

代理人

東京都港区芝五丁目33番1号

日本電気株式会社内

(6591) 弁理士 内 原 晋

電話東京(03)454-1111(大代表)